

Inhalt

| | |
|---|-------|
| II. Band, theoretische und allgemeine organische Chemie | Seite |
| 1. Kapitel. Die Geschichte der organischen Chemie | 3 |
| I. Die Frühgeschichte der organischen Chemie | 4 |
| II. Die Entwicklung des Konstitutionsbegriffs | 7 |
| 1. Die Festlegung des Atom- und Molekülbegriffs | 7 |
| 2. Die ältere Radikaltheorie | 9 |
| 3. Die Substitutionstheorie und die jüngere Radikaltheorie | 11 |
| 4. Die Typentheorie und der Übergang zur Valenztheorie | 13 |
| III. Der Ausbau des Systems der organischen Verbindungen | 15 |
| 1. Übergangsscheinungen | 15 |
| 2. Die Erweiterung des organisch-chemischen Verbindungssystems | 17 |
| 3. Die Entwicklung der organisch-chemischen Arbeitsmethodik | 18 |
| IV. Die organische Chemie des zwanzigsten Jahrhunderts | 20 |
| 1. Die Entwicklung der reinen organischen Chemie | 20 |
| 2. Biochemie und Naturstoffe | 24 |
| 3. Die Entwicklung der angewandten organischen Chemie | 28 |
| V. Zeittafel | 30 |
| 2. Kapitel. Physikalische Methoden in der organischen Chemie | 38 |
| I. Die additiven Moleküleigenschaften | 39 |
| 1. Allgemeines | 39 |
| 2. Das Molvolumen | 40 |
| 3. Der Parachor | 42 |
| 4. Die Molrefraktion | 44 |
| 5. Die magnetische Suszeptibilität | 46 |
| 6. Bildungsenergie und Verbrennungswärme | 49 |
| 7. Die Siedezahl | 55 |
| II. Das optische Verhalten organischer Verbindungen | 57 |
| 1. Die Absorption von sichtbarem und ultraviolettem Licht | 57 |
| 2. Die Schwingungsspektren | 60 |
| a) Grundlegende Definitionen | 60 |
| b) Die mechanischen Eigenschaften schwingender Moleküle | 61 |
| c) Die Anwendung der Schwingungsspektren in der organischen Chemie | 65 |
| 3. Die Rotationsspektren | 66 |

| | Seite |
|--|------------|
| 4. Die magnetischen Resonanzspektren | 66 |
| a) Allgemeines | 66 |
| b) Die Elektronenresonanz | 67 |
| c) Die kernmagnetische Resonanz | 68 |
| 5. Die physikalischen Grundlagen der optischen Aktivität | 71 |
| III. Das elektrische Verhalten organischer Verbindungen | 78 |
| 1. Die dielektrischen Eigenschaften der Materie | 78 |
| 2. Die Molpolarisation und die Polarisierbarkeit der Einzelmoleküle | 79 |
| 3. Das permanente elektrische Moleküldipolmoment | 82 |
| IV. Die Bestimmung der Moleküldimensionen | 88 |
| 1. Allgemeines | 88 |
| 2. Das röntgenographische Verfahren | 91 |
| a) Physikalische Grundlagen | 91 |
| b) Die verschiedenen Formen der Röntgendiagramme | 95 |
| c) Die Bedeutung der Röntgenographie für die organische Chemie | 100 |
| 3. Die Elektronenstrahlenbeugung | 102 |
| 3. Kapitel. Die Bindungen und Bindungssysteme der organischen Chemie | 105 |
| I. Die einfache Atombindung | 106 |
| 1. Die Bastardisierung von Elektronenbahnen | 106 |
| 2. Die unpolare Atombindung | 111 |
| 3. Die polare Atombindung | 113 |
| a) Allgemeines | 113 |
| b) Die Beeinflussung der Reaktivität einer polaren Bindung durch das restliche Molekül | 119 |
| 4. Die Komplexbindung | 124 |
| a) Die Oniumkomplexe | 125 |
| b) Die at-Komplexe | 127 |
| c) Die neutralen Metallkomplexe | 128 |
| 5. Der semipolar gebundene Sauerstoff und Kohlenstoff | 129 |
| 6. Die Zwitterionen | 131 |
| II. Die mehrfachen Atombindungen | 135 |
| 1. Theoretische Grundlagen | 135 |
| 2. Die einzelnen Bindungsarten | 143 |
| a) Die mehrfachen C..C-Bindungen | 143 |
| b) Die C=O-, C=N- und C≡N-Bindung | 144 |
| c) Die C=S-Doppelbindung | 146 |
| d) Die N≡N-Dreifachbindung und verwandte Bindungsarten | 147 |
| e) Weitere „anorganische“ Doppelbindungen | 149 |
| f) Die p _π -d _π -Bindungen | 151 |
| III. Die mesomeren Bindungssysteme | 154 |
| 1. Theoretische Grundlagen | 154 |
| a) Die Ableitung des Mesomeriebegriffs | 154 |
| b) Die Mesomerieenergie | 160 |
| c) Prozentualer Doppelbindungscharakter und Bindungsgrad | 166 |

| | Seite |
|--|-------|
| d) Der Einfluß der Mesomerie auf andere physikalische Moleküleigenschaften | 169 |
| e) Einschränkungen der Mesomeriemöglichkeiten | 173 |
| f) Die formelmäßige Wiedergabe der Mesomerie | 181 |
| 2. Einfache mesomere Bindungssysteme | 183 |
| 3. Konjugierte Mehrfachbindungen | 193 |
| a) Allgemeines | 193 |
| b) Einige spezielle konjugierte Bindungssysteme | 196 |
| α) Das C=C=C=O-System | 196 |
| β) Die kumulierten Doppelbindungen | 196 |
| 4. Die aromatischen Bindungssysteme | 200 |
| a) Das Benzolsystem | 200 |
| b) Aromatische Bindungssysteme anderer Ringweite | 206 |
| α) Allgemeines | 206 |
| β) Aromatische Dreiringsysteme | 207 |
| γ) Versuche zur Darstellung von Cyclobutadien | 208 |
| δ) Aromatische Fünfringsysteme | 209 |
| ε) Siebengliedrige Ringsysteme mit aromatischem Charakter | 211 |
| η) Das Cyclooctatetraen | 213 |
| c) Die kondensierten aromatischen Ringsysteme | 214 |
| 5. Die chinoiden Bindungssysteme | 219 |
| 6. Die Diazoverbindungen und Azide | 221 |
| a) Die aliphatischen Diazoverbindungen und die Azide | 221 |
| b) Die Diazoniumsalze | 224 |
| 7. Die freien Radikale | 224 |
| 8. Die Hyperkonjugation | 230 |
| 4. Kapitel. Die Reaktionen und Reaktionsmechanismen der organischen Chemie | 236 |
| I. Die Kinetik und Thermodynamik chemischer Reaktionen | 236 |
| 1. Die bei konstanter Temperatur geltenden Geschwindigkeitsgesetze | 236 |
| a) Die Reaktionsordnungen | 236 |
| b) Die Kettenreaktionen | 242 |
| 2. Aktivierungswärme und Aktionskonstante | 248 |
| 3. Gleichgewichtskonstante und Reaktionswärme | 254 |
| II. Die Elektronentheorie der organischen Reaktionen | 264 |
| 1. Theoretische Grundlagen | 264 |
| a) Allgemeines | 264 |
| b) Der polare Mechanismus | 269 |
| c) Der atomare oder Radikalmechanismus | 273 |
| 2. Die Reaktionen am quartären C-Atom und anderen quartären Atomen | 275 |
| a) Die Substitutionsreaktionen an quartären Atomen | 275 |
| α) Die nucleophilen Substitutionsreaktionen an quartären Atomen | 276 |
| β) Die elektrophilen Substitutionsreaktionen | 285 |
| γ) Die Substitution nach dem Radikalmechanismus | 286 |
| b) Die Abspaltung zur C=C-Doppelbindung | 287 |
| 3. Die Reaktionen der olefinischen und aromatischen Doppelbindungen | 291 |
| a) Die Addition an die C=C-Doppelbindung | 292 |
| α) Die elektrophile Addition | 292 |
| β) Die nucleophile Addition | 300 |
| γ) Die nach dem Radikalmechanismus verlaufenden Additionsreaktionen | 303 |

| | Seite |
|---|-------|
| b) Die olefinische und aromatische Substitution | 304 |
| a) Die elektrophilen Substitutionsreaktionen | 304 |
| β) Die nucleophilen Substitutionsreaktionen | 309 |
| γ) Die nach dem Radikalmechanismus verlaufenden Substitutionsreaktionen | 311 |
| 4. Die Reaktionen der polaren Mehrfachbindungen | 312 |
| a) Die Anlagerungsreaktionen | 312 |
| b) Die Substitutionsreaktionen | 314 |
| 5. Die Redoxreaktionen | 317 |
| a) Die Wirkungsweise der Oxydations- und Reduktionsmittel | 318 |
| b) Die Oxydation des Kohlenstoffs nach dem polaren Mechanismus | 320 |
| c) Die Reduktion des Kohlenstoffs nach dem polaren Mechanismus | 324 |
| d) Die nach dem Radikalmechanismus verlaufenden Redoxreaktionen | 327 |
| III. Spezielle Reaktionsprobleme | 329 |
| 1. Die Regeln der aromatischen Substitution | 329 |
| 2. Die Kondensationsreaktionen der Carbonylverbindungen | 335 |
| 3. Die Umsetzungen der Diazoverbindungen und Azide | 338 |
| a) Die Reaktionen der aliphatischen Diazogruppe | 338 |
| b) Die Reaktionen der Azidogruppe | 343 |
| c) Die Umsetzungen der aromatischen Diazoverbindungen | 346 |
| 4. Die Umlagerungsreaktionen | 350 |
| a) Die kationotropen Umlagerungsreaktionen | 350 |
| α) Die innermolekulare elektrophile Substitution des Benzolkerns | 350 |
| β) Die STEVENS-WITTIG-Umlagerung | 353 |
| Die anionotropen Umlagerungsreaktionen | 354 |
| α) Die anionotrope Umlagerung von Benzolderivaten | 354 |
| β) Anionotrope Wanderung von Kohlenstoffresten in der aliphatischen Reihe | 355 |
| αα) Allgemeines | 355 |
| ββ) Die Beckmannsche Umlagerung und verwandte Reaktionen | 356 |
| γγ) Die Benzilsäureumlagerung | 357 |
| δδ) Die Pinakolinumlagerung | 358 |
| εε) Die Tetropinakolinumlagerung | 359 |
| ηη) Die Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen | 362 |
| 5. Kurzlebige Zwischenprodukte mit zwei aktiven Zentren | 364 |
| a) Die Carbene und verwandte Verbindungen | 364 |
| b) Die Arine | 368 |
| 5. Kapitel. Tautomerieprobleme | 371 |
| I. Allgemeines | 371 |
| II. Die Protomerie | 375 |
| 1. Die Tautomerie der Aminosäuren und verwandte Erscheinungen | 376 |
| 2. Die Säureamid-imid-Tautomerie und verwandte Tautomeriearten | 381 |
| 3. Die Keto-Enol-Tautomerie und verwandte Tautomeriearten | 385 |
| 4. Die Dreikohlenstofftautomerie | 393 |

| Inhalt | XVII |
|---|------------|
| | Seite |
| III. Sonstige Tautomerieerscheinungen | 397 |
| 1. Die Anionomerie | 397 |
| 2. Die Oxo-cyclo-Tautomerie | 400 |
| 3. Die Acylwanderung | 403 |
| 6. Kapitel. Die zwischenmolekularen Kräfte und Assoziationserscheinungen | 406 |
| I. Die Natur der zwischenmolekularen Kräfte | 406 |
| 1. Allgemeines | 406 |
| 2. Die allgemeinen Assoziationskräfte oder VAN DER WAALSschen Kräfte . . | 408 |
| 3. Die elektrostatischen Anziehungskräfte | 410 |
| a) Die interionischen Anziehungskräfte | 411 |
| b) Die Anziehungskräfte zwischen Ionen und Dipolmolekülen | 412 |
| c) Die Assoziation zwischen Dipolmolekülen | 414 |
| 4. Die Wasserstoffbrücke | 415 |
| 5. Die π -Elektronenbrücke | 419 |
| II. Die Assoziationserscheinungen ohne eigentliche Verbindungsbildung . . . | 421 |
| 1. Die Löslichkeit | 421 |
| 2. Aufbau und Eigenschaften der Seifenlösungen | 425 |
| 3. Die kristallinen Flüssigkeiten | 429 |
| 4. Die Mischkristallbildung | 433 |
| III. Die zwischenmolekularen Verbindungen | 436 |
| 1. Die Molekülverbindungen | 436 |
| a) Die π -Elektronenbrücken-Verbindungen | 436 |
| α) Die Chinhydrone | 437 |
| β) Die Additionsverbindungen der aromatischen Nitrokörper | 437 |
| γ) π -Brückenbildung zwischen Ionen | 439 |
| b) Die Wasserstoffbrücken-Verbindungen | 439 |
| α) Allgemeines | 439 |
| β) Die Doppelmoleküle der Carbonsäuren | 441 |
| γ) Die chelatartigen Wasserstoffbrücken-Verbindungen | 442 |
| 2. Die Mischkristallisate | 445 |
| a) Allgemeines | 445 |
| b) Die Racemate | 447 |
| c) Die Solvate | 449 |
| d) Die Einschlußverbindungen | 450 |
| 7. Kapitel. Die Stereo- oder Raumchemie | 454 |
| I. Die Stereoisomerie | 454 |
| 1. Die Spiegelbildisomerie | 455 |
| a) Allgemeines | 455 |
| b) Die Abhängigkeit der Isomerenzahl von der Zahl der Asymmetriezentren | 459 |
| c) Die Spiegelbildisomerie cyclischer Verbindungen | 462 |

| | Seite |
|--|-------|
| d) Die Molekularasymmetrie | 465 |
| α) Die Spiran-Isomerie | 466 |
| β) Die Allen-Isomerie | 467 |
| γ) Die asymmetrischen Diphenylderivate (Atrop-Isomerie) | 469 |
| δ) Atropisomere Ansäuerungen | 472 |
| ε) Molekularasymmetrie durch Moleküldeformation | 472 |
| 2. Die geometrische Isomerie | 473 |
| II. Die Isolierung und Konfigurationsermittlung stereoisomerer Verbindungen | 477 |
| 1. Die Trennung optischer Antipoden | 477 |
| a) Die Auslese asymmetrischer Kristalle | 477 |
| b) Die Trennung durch Verbindungsbildung | 478 |
| c) Die asymmetrische Synthese | 479 |
| d) Die Trennung durch asymmetrische zwischenmolekulare Kräfte | 481 |
| e) Die Trennung durch asymmetrische physikalische Einflüsse | 482 |
| f) Die Trennung durch biochemische Methoden | 482 |
| 2. Die Konfigurationsbestimmung spiegelbildisomerer Verbindungen mit einem Asymmetriezentrum | 482 |
| a) Allgemeines | 482 |
| b) Die gegenseitige Überführung von Verbindungen ineinander | 485 |
| c) Die Konfigurationsbestimmung durch Mischschmelzprobe | 490 |
| d) Der optische Vergleich | 490 |
| 3. Die Konfigurationsbestimmung diastereomerer Verbindungen | 493 |
| 4. Die Konfigurationsbestimmung geometrisch isomerer Verbindungen | 499 |
| a) Chemische Methoden | 499 |
| b) Physikalische Methoden | 503 |
| c) Die Konfigurationsbestimmung durch Vergleich mit anderen Verbindungen | 505 |
| III. Die Reaktionen am sterischen Zentrum | 507 |
| 1. Die Racemisierung | 507 |
| 2. Die Konfigurationsumkehr äthylenisomerer Verbindungen | 512 |
| 3. Die Substitution am symmetrischen C-Atom und die WALDENSche Umkehr | 514 |
| 4. Der sterische Verlauf von Anlagerungs- und Abspaltungsreaktionen | 518 |
| IV. Weitere stereochemische Probleme | 522 |
| 1. Die klassische Spannung oder BAEYER-Spannung | 522 |
| 2. Konformation und PITZER-Spannung | 527 |
| a) Der Konformationsbegriff | 527 |
| b) Die PITZER-Spannung | 527 |
| c) Die wichtigsten Konformationsprobleme | 528 |
| α) Die Konformation von Paraffinmolekülen | 528 |
| β) Die Konformation der drei- bis sechsgliedrigen Ringe | 531 |
| γ) Die mittleren Ringe | 535 |
| δ) Die polycyclischen Ringsysteme | 537 |
| 3. Die sterische Hinderung | 539 |
| V. Die Stereochemie der Hetero-Elemente | 546 |
| 1. Die Stereochemie des Stickstoffs | 546 |
| a) Die Stereochemie des dreibindigen Stickstoffs | 546 |
| b) Die Stereochemie des vierbindigen Stickstoffs | 551 |

| Inhalt | XIX |
|--|------------|
| | Seite |
| 2. Die Stereochemie des Bors | 553 |
| 3. Die Stereochemie des Schwefels | 554 |
| 4. Die Stereoisomerie-Erscheinungen anderer Elemente | 555 |
| VI. Die wahre Molekülgestalt | 559 |
| 1. Die Bindungsradien der Atome | 559 |
| 2. Die Wirkungsradien der Atome | 562 |
| 3. Die Valenzwinkel | 564 |
| α) Der Tetraederwinkel | 564 |
| β) Die Valenzwinkel bei sp^2 - und sp^1 -Hybridisierung | 568 |
| 4. Die räumliche Gestalt von Molekülbruchstücken | 569 |
| 5. Die Molekülmodelle | 572 |
| Autorenregister | 579 |
| Sachregister | 584 |
| Kurzes Sammelregister für das Gesamtwerk Band I—III | 623 |

